

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-330336

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 1 G 19/02

C 2 3 C 18/12

識別記号

C

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平6-150366

(22)出願日

平成6年(1994)6月8日

(71)出願人 000001410

株式会社河合楽器製作所

静岡県浜松市寺島町200番地

(72)発明者 金子 正治

静岡県浜松市蛸塚4-21-5

(72)発明者 八木 績

静岡県浜松市寺島町200番地 株式会社河合楽器製作所内

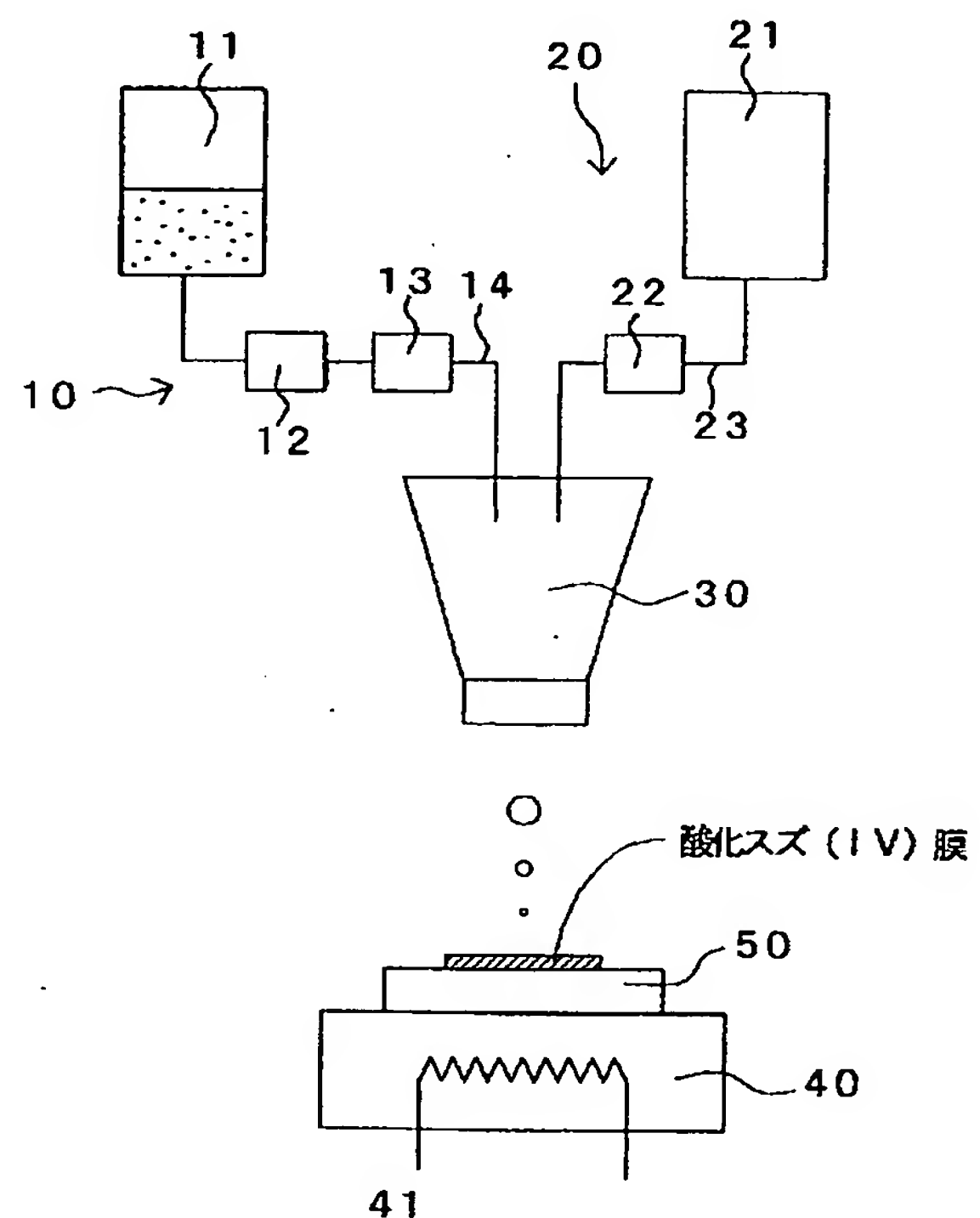
(74)代理人 弁理士 山本 孝久

(54)【発明の名称】 酸化スズ (I V) 膜の成膜方法

(57)【要約】

【目的】 バッファ層等を形成する必要や単結晶基板を用いる必要がなく、製造工程を簡素化でき、しかも所望の配向性を有する酸化スズ (I V) 膜を容易に且つ確実に広い成膜条件にて成膜することを可能にする酸化スズ (I V) 膜の成膜方法を提供する。

【構成】 酸化スズ (I V) 膜の成膜方法は、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2$  を含有するアルコール溶液を加熱された基体上に噴霧して、(200)面配向を有する高配向性の酸化スズ (I V) 膜を基体上に成膜する。あるいは又、 $(C_4H_9)_4Sn$  を含有するアルコール溶液を加熱された基体上に噴霧して、(110)面配向を有する高配向性の酸化スズ (I V) 膜を基体上に成膜する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2$  を含有するアルコール溶液を加熱された基体上に噴霧して、

(200)面配向を有する高配向性の酸化スズ(IV)膜を基体上に成膜することを特徴とする酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

【請求項2】 アルコール溶液中の  $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2$  含有濃度は、 $SnO_2$  換算で0.1重量%以上10重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

【請求項3】 アルコール溶液中の  $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2$  含有濃度は、 $SnO_2$  換算で0.1重量%以上1重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

【請求項4】 基体の加熱温度を355°C乃至580°Cとすることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

【請求項5】 基体の加熱温度を430°C乃至530°Cとすることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

【請求項6】  $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2$  を含有するアルコール溶液を、基体上に  $1 \times 10^3$  乃至  $5 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{秒} \cdot \text{cm}^2$ 、噴霧することを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

【請求項7】 基体上に成膜される酸化スズ(IV)膜の成長速度を、0.5乃至40nm/秒とすることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

【請求項8】  $(C_4H_9)_4Sn$  を含有するアルコール溶液を加熱された基体上に噴霧して、(110)面配向を有する高配向性の酸化スズ(IV)膜を基体上に成膜することを特徴とする酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

【請求項9】 アルコール溶液中の  $(C_4H_9)_4Sn$  含有濃度は、 $SnO_2$  換算で1重量%以上20重量%以下であることを特徴とする請求項8に記載の酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

【請求項10】  $(C_4H_9)_4Sn$  を含有するアルコール溶液を、  $1 \times 10^3$  乃至  $5 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{秒} \cdot \text{cm}^2$ 、基体に噴霧することを特徴とする請求項8又は請求項9

【請求項11】  $(C_4H_9)_4Sn$  を加熱された基体上に噴霧して、(110)面配向を有する高配向性の酸化スズ(IV)膜を基体上に成膜することを特徴とする酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

【請求項12】  $(C_4H_9)_4Sn$  を、基体上に  $3 \times 10^4$  乃至  $5 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{秒} \cdot \text{cm}^2$ 、噴霧することを特徴とする請求項11に記載の酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

【請求項13】 基体の加熱温度を280°C乃至580

°Cとすることを特徴とする請求項8乃至請求項12のいずれか1項に記載の酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

【請求項14】 基体の加熱温度を315°C乃至480°Cとすることを特徴とする請求項8乃至請求項12のいずれか1項に記載の酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

【請求項15】 基体上に成膜される酸化スズ(IV)膜の成長速度を、0.1乃至10nm/秒とすることを特徴とする請求項8乃至請求項14のいずれか1項に記載の酸化スズ(IV)膜の成膜方法。

## 10 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高配向性を有する酸化スズ(IV)膜の成膜方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 化学的安定性、耐磨耗性、光透過性、赤外線反射性、電気導電性等に優れた酸化スズ(IV)膜は、物理的な成膜法である真空蒸着法、スパッタ法等や、化学的な成膜法であるスプレー熱分解法、CVD法、ゾルゲル法等によって基体上に成膜することができる。そして、かかる酸化スズ(IV)膜は、耐磨耗膜、装飾膜、熱線反射膜、透明導電膜等に広く利用されており、あるいは又、半導体ガスセンサーに用いられている。

【0003】 近年、(110)面配向を有する酸化スズ(IV)膜は大きな電気受感率を有すること、あるいは又、大きなガス検出感度を示すことが知られてきた。例えば、文献「酸化スズスパッタ薄膜におけるガス感度特性と粒子配向性の相関性」、柳 在相 他、Journal of the Ceramic Society of Japan, 100 [9], 1992, pp1165-1168 を参照のこと。この文献には、酸化スズ(IV)膜の(110)面の配向度が大きくなるに従い、酸化スズ(IV)膜のガス検出感度が上昇することが報告されている。尚、この文献では、酸化スズ(IV)膜は専らスパッタ法にて成膜されている。

【0004】 ガラス等や酸化ケイ素膜等の非晶質材料から成る基体上に酸化スズ(IV)膜を形成した場合、基板表面の影響を受けて酸化スズ(IV)の結晶成長が阻害され、酸化スズ(IV)膜の膜厚が0.5μm以下の領域では十分な導電性が得られないとされている(例えば、特開昭61-227946号公報参照)。この公開公報においては、かかる問題に対処するために、フッ素がドーピングされた酸化スズから成る透明導電膜の下地膜として、選択的結晶配向をもたせるためのフッ素がドーピングされていない酸化スズ膜をガラス基板上に設け、フッ素がドーピングされた酸化スズの透明導電膜の(211)面の結晶配向性を強調させて、低抵抗化を図っている。そして、フッ素がドーピングされていない酸化スズ膜は、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等の物理的成膜法、あるいはCVD法やスプレー法にて成膜され、フッ素がドーピングされた酸化スズ膜はCVD法にて成膜さ

れる。尚、出発材料として、テトラメチルスズ、テトラエチルスズ等のアルキルスズ化合物、四塩化スズ、二塩化スズ等の塩化スズ化合物、2メチルスズジクロライド、モノブチルスズトリクロライド等のアルキル塩化スズ化合物、ジブチルスズジアセテート等のアルキルスズアセテート化合物が示されている。

【0005】(200)面配向を有する酸化スズ(IV)膜が大きな電気導電性を示すこと、あるいは膜表面に凹凸を形成し易く光閉じ込め効果に優れることが知られてきた。酸化スズ(IV)膜を、例えば太陽電池や液晶表示装置等の透明導電膜として用いる場合、酸化スズ(IV)膜の電気導電性は出来る限り低いことが要求される。また、酸化スズ(IV)膜を太陽電池の透明導電膜として用いる場合、広いスペクトル範囲に亘って無反射条件を満たすことが要望され、そのために、透明導電膜にある大きさの凹凸を形成して多重反射により入射光を半導体層に導く手段が取られている。

【0006】このような酸化スズ(IV)膜の結晶配向性が光閉じ込め効果や比抵抗に影響を与えることは、例えば特開平2-258691号公報から公知である。この公開公報によれば、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と、フッ化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{F}$ )あるいは塩化アンチモン( $\text{SbCl}_3$ )とを水等の溶媒に溶解した透明導電膜の原料溶液を用意する。そして、かかる原料溶液を霧化して、ガラス基板上に透明導電膜を形成する。この際、基板温度が高くなると、酸化スズ(IV)膜は(110)面に配向し、光閉じ込め効果が低下するとされている。それ故、基板温度を先ず $350 \sim 450^\circ\text{C}$ として酸化スズ(IV)膜を成膜し、次いで、基板温度を高くして酸化スズ(IV)を成膜する2段階の成膜を行っている。これによって、(200)面に配向した酸化スズ(IV)膜をガラス基板上に成膜することができる。

【0007】あるいは又、例えば、ガラス基板と酸化スズ膜との間に酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )を主成分とする下地膜を介在させて酸化スズ膜の(200)面の結晶配向性を高めることによって、酸化スズ膜の低抵抗化を図る技術が、特開昭61-227945号公報から公知である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の技術においては、ガラス等の非晶質材料を用いる場合、高配向性を有する酸化スズ(IV)膜を得るためには、基板と酸化スズ(IV)膜との間に下地膜や一種のバッファ層を設ける必要があり、あるいは又、2段階での成膜工程を必要とする。しかしながら、このような下地膜やバッファ層の形成は煩雑であり、成膜に余分な工程を必要とし、酸化スズ(IV)膜の製造コストの上昇を招くという問題がある。また、2段階での成膜は基板温度の変更に時間を要し、しかも、成膜工程が複雑になるという問題もある。基板として単結晶材料を用いることによ

って基板上に高配向性を有する酸化スズ(IV)膜を成膜することは可能であるが、基板のコスト上昇を招き、あるいは又、基板の選択幅を狭めるといった問題がある。

【0009】従来の技術においては、酸化スズ(IV)膜の配向性の制御を成膜条件に基づき行うために、例えば(110)面配向を有する酸化スズ(IV)の成膜条件は極く限られた条件(例えば、基板温度が約 $400^\circ\text{C}$ 以上)でしかなく、しかも配向性は左程優れたものではない。

【0010】従来の技術においては、酸化スズ(IV)の成膜材料(出発材料)を選択することによって酸化スズ(IV)膜の配向性を制御することは行われていない。

【0011】物理的な成膜法である真空蒸着法で酸化スズ(IV)膜を成膜する場合、真空設備が必要とされ、製造コストの面で不利である。また、化学量論的な面やステップカバレッジの面でも問題が多い。CVD法は酸化スズ(IV)膜の製造コスト面では有利であるが、所望の配向性を有する酸化スズ(IV)膜を成膜するための成膜条件幅が狭いという問題がある。

【0012】従って、本発明の目的は、バッファ層等を形成する必要や単結晶基板を用いる必要がなく、製造工程を簡素化でき、しかも所望の配向性を有する酸化スズ(IV)膜を容易に且つ確実に広い成膜条件にて成膜することを可能にする酸化スズ(IV)膜の成膜方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の酸化スズ(IV)膜の成膜方法は、基本的には所謂スプレー熱分解法に基づいている。そして、所定の面を有する高配向性の酸化スズ(IV)膜を成膜するために、適切な有機スズ化合物原料を選択することを本質的な特徴とする。

【0014】即ち、上記の目的を達成するための本発明の第1の酸化スズ(IV)膜の成膜方法は、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ を含有するアルコール溶液を加熱された基体上に噴霧して、(200)面配向を有する高配向性の酸化スズ(IV)膜を基体上に成膜することを特徴とする。

【0015】本発明の第1の酸化スズ(IV)膜の成膜方法においては、アルコール溶液中の $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 含有濃度は、 $\text{SnO}_2$ 換算で0.1重量%以上10重量%以下、より好ましくは0.1重量%乃至3重量%、一層好ましくは0.1重量%乃至1重量%であることが望ましい。アルコール溶液中の $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 含有濃度が10重量%を越えると、基体の加熱温度によっては、酸化スズ(IV)膜が結晶質とはならず、非晶質となる虞れがある。また、0.1重量%未満では、配向性の低い微結晶質になり易くなる傾向にある。種々の実験により、上記の範



囲内では、アルコール溶液中の  $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2$  含有濃度が低いほど、高い(200)面配向を有する酸化スズ(IV)膜を得ることができることが判明した。

【0016】基体の加熱温度は、 $355^{\circ}C$ 乃至 $580^{\circ}C$ 、より好ましくは $430^{\circ}C$ 乃至 $530^{\circ}C$ 、一層好ましくは $480$ 乃至 $530^{\circ}C$ であることが望ましい。基体の加熱温度が $355^{\circ}C$ 未満では、酸化スズ(IV)膜の(200)面の配向性が急激に低下する。また、基体の加熱温度が $580^{\circ}C$ を越えると、酸化スズ(IV)が膜化せずに、粉体状の酸化スズ(IV)が生成し易くなる。種々の実験の結果、上記の範囲内では、基体の加熱温度が高いほど、高い(200)面配向を有する酸化スズ(IV)膜を得ることができることが判った。

【0017】本発明の第1の酸化スズ(IV)膜の成膜方法においては、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2$ を含有するアルコール溶液を、基体上に $1 \times 10^3$ 乃至 $5 \times 10^2 cm^3/秒 \cdot cm^2$ 、好ましくは $5 \times 10^3$ 乃至 $1 \times 10^2 cm^3/秒 \cdot cm^2$ 、噴霧することが望ましい。  $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2$ を含有するアルコール溶液を基体単位面積( $1 cm^2$ )上に噴霧する量が $5 \times 10^2 cm^3/秒 \cdot cm^2$ を越えると、基体の温度変化が大きくなり、高い配向性を有する酸化スズ(IV)膜を基体上に成膜できなくなる虞れがある。一方、基体上への噴霧量が $1 \times 10^3 cm^3/秒 \cdot cm^2$ 未満では、微結晶から成る配向性の低い膜となり易い。

【0018】あるいは又、本発明の第1の酸化スズ(IV)膜の成膜方法においては、基体上に成膜される酸化スズ(IV)膜の成長速度を、 $0.5 nm/秒$ 乃至 $40 nm/秒$ 、より好ましくは $1$ 乃至 $10 nm/秒$ とすることが望ましい。酸化スズ(IV)膜の成長速度が $40 nm/秒$ を越えると、(200)面配向が急激に低下する。また、酸化スズ(IV)膜の成長速度が $0.5 nm/秒$ 未満では、微結晶から成る配向性の低い膜が成膜され易くなる傾向にある。種々の実験によれば、上記の範囲内では、酸化スズ(IV)膜の成長速度が遅いほど、高い(200)面配向を有する酸化スズ(IV)膜を得ることができることが判明した。

【0019】上記の目的を達成するための本発明の第2の酸化スズ(IV)膜の成膜方法は、 $(C_4H_9)_2Sn$ を含有するアルコール溶液を加熱された基体上に噴霧して、(110)面配向を有する高配向性の酸化スズ(IV)膜を基体上に成膜することを特徴とする。この場合、アルコール溶液中の  $(C_4H_9)_2Sn$  含有濃度は、 $SnO_2$ 換算で1重量%以上20重量%以下、より好ましくは1重量%以上10重量%以下であることが望ましい。アルコール溶液中の  $(C_4H_9)_2Sn$  含有濃度が20重量%を越えると、基体の加熱温度によっては、酸化スズ(IV)膜が結晶質とはならず、非晶質となる虞れ

がある。また、1重量%未満では、膜は微結晶質になり易く、配向性が低下する。

【0020】更には、 $(C_4H_9)_2Sn$ を含有するアルコール溶液を、 $1 \times 10^3$ 乃至 $5 \times 10^2 cm^3/秒 \cdot cm^2$ 、より好ましくは $5 \times 10^3$ 乃至 $1 \times 10^2 cm^3/秒 \cdot cm^2$ 、基体に噴霧することが望ましい。噴霧量が $1 \times 10^3 cm^3/秒 \cdot cm^2$ 未満では、微結晶から成る膜が生成し易く、配向性が低下する。一方、 $5 \times 10^2 cm^3/秒 \cdot cm^2$ を越えると、基体の温度変化が大きくなり、高い配向性を有する酸化スズ(IV)膜を基体上に成膜できなくなる虞れがある。

【0021】上記の目的を達成するための本発明の第3の酸化スズ(IV)膜の成膜方法は、 $(C_4H_9)_2Sn$ を加熱された基体上に噴霧して、(110)面配向を有する高配向性の酸化スズ(IV)膜を基体上に成膜することを特徴とする。この場合、 $(C_4H_9)_2Sn$ を、基体上に $3 \times 10^4$ 乃至 $5 \times 10^2 cm^3/秒 \cdot cm^2$ 、好ましくは $1 \times 10^3$ 乃至 $1 \times 10^2 cm^3/秒 \cdot cm^2$ 、噴霧することが望ましい。噴霧量が $3 \times 10^4 cm^3/秒 \cdot cm^2$ 未満では、膜が微結晶質となり易く、配向性が低下する。一方、 $5 \times 10^2 cm^3/秒 \cdot cm^2$ を越えると、基体の温度変化が大きくなり、高い配向性を有する酸化スズ(IV)膜を基体上に成膜できなくなる虞れがある。

【0022】本発明の第2又は第3の酸化スズ(IV)膜の成膜方法においては、基体の加熱温度を $280^{\circ}C$ 乃至 $580^{\circ}C$ 、好ましくは $315^{\circ}C$ 乃至 $480^{\circ}C$ 、更に好ましくは $340^{\circ}C$ 乃至 $480^{\circ}C$ とすることが望ましい。基体の加熱温度が $280^{\circ}C$ 未満では、 $(C_4H_9)_2Sn$ が熱分解せず、酸化スズ(IV)膜が形成されない。一方、基体の加熱温度が $580^{\circ}C$ を越えると、酸化スズ(IV)が膜化せずに、粉体状の酸化スズ(IV)が生成し易くなる傾向にある。各種の実験によれば、上記の範囲内では、基体の加熱温度が低いほど、高い(110)面配向を有する酸化スズ(IV)膜を得ることができる。

【0023】更には、本発明の第2又は第3の酸化スズ(IV)膜の成膜方法においては、基体上に成膜される酸化スズ(IV)膜の成長速度を、 $0.1$ 乃至 $10 nm/秒$ 、より好ましくは $0.1$ 乃至 $1 nm/秒$ とすることが望ましい。酸化スズ(IV)膜の成長速度が $10 nm/秒$ を越えると、(110)面配向が急激に低下する。また、酸化スズ(IV)膜の成長速度が $0.1 nm/秒$ 未満では、膜が微結晶質になり易く、配向性が低下する傾向にある。各種の実験によれば、上記の範囲内では、酸化スズ(IV)膜の成長速度が低いほど、高い(110)面配向を有する酸化スズ(IV)膜を得ることができる。

【0024】本明細書において、酸化スズ(IV)膜とは、 $SnO_2$ 膜だけでなく、化学量論的な組成からずれ

た $\text{SnO}_x$  (但し、 $1 < x < 2$ ) をも包含する。

#### 【0025】

【作用】本発明においては、特定の配向性を有する酸化スズ (IV) 膜を成膜するために特定の有機スズ化合物原料を用いる。従って、基体上に予めバッファ層等を形成する必要や単結晶基板を用いる必要がなく、製造工程を簡素化できる。また、酸化スズ (IV) 膜の配向性は如何なる原料を用いるかによって専ら規定されるので、所望の配向性を有する酸化スズ (IV) 膜を容易に且つ確実に広い成膜条件にて成膜することができる。

#### 【0026】

【実施例】以下、図面を参照して、実施例に基づき本発明を説明する。

【0027】先ず、本発明の実施に適したスプレー熱分解装置の概要を、図1を参照して説明する。スプレー熱分解装置は、有機スズ化合物原料供給部10と、キャリアガス供給部20と、霧化部30と、基体保持部40から構成されている。有機スズ化合物原料供給部10は、有機スズ化合物原料貯蔵部11と、ポンプ12と、流量計13と、配管14から成る。また、キャリアガス供給部20は、例えば圧縮ガス生成・供給装置21と、流量計22と、配管23から成る。霧化部30は、二流体式スプレーガンである。基体保持部40には基体50が保持される。そして基体保持部40に備えられたヒータ41によって、基体50を所定の温度に加熱する。基体50の側面に接触させたシース型熱電対 (図示せず) によって基体50の温度を測定し、PIDコントローラによってヒータ41を制御した。これによって、有機スズ化合物原料を基体50に噴霧していない状態における基体50の温度を所定の一定の温度に保持した。尚、基体の加熱温度とは、このような、有機スズ化合物原料を基体50に噴霧していない状態における基体50の温度を意味する。

【0028】酸化スズ (IV) 膜の基体50上での成長は間欠法にて行った。1回の有機スズ化合物の基体50への吹き付けによって、基体50は $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 下降する。それ故、有機スズ化合物の基体50への吹き付け後、基体50の温度が所定の温度に回復してから、再び有機スズ化合物の基体50への吹き付けを行うことを繰り返した。尚、1回の有機スズ化合物の基体50への吹き付け時間を1秒間とした。また、霧化部30へ供給される圧縮空気の圧力をゲージ圧 $1\text{ kg/cm}^2$ とした。

【0029】各実施例において、基体50として、米国、コーニング社、コーニング#7059ガラス ( $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ) を用いた。霧化部30から基体50までの距離を $25\text{ cm}$ とした。また、アルコールとしては、イソプロピルアルコール変性 (13.6%) エチルアルコールを用いた。

【0030】また、酸化スズ (IV) 膜の配向性は、高速電子回折法及びX線回折法にて評価した。X線回折装

置として、島津製作所、XD-610型X線回折装置を用い、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。成長した酸化スズ (IV) 膜の全ての結晶面からのX線積分強度の総和 $\sum I_{hkl}$ に対する (h k l) 面からのX線積分強度 $I_{hkl}$ の百分率を配向度 $\alpha$ とした。

$$\alpha = (I_{hkl} / \sum I_{hkl}) \times 100$$

【0031】 (実施例1) 実施例1は、本発明の第1の酸化スズ (IV) 膜の成膜方法に関する。酸化スズ (IV) 膜を成膜するための有機スズ化合物原料として ( $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>Sn ( $\text{OCOCH}_3$ )<sub>2</sub> を含有するエチルアルコール溶液を用いた。アルコール溶液中の ( $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>Sn ( $\text{OCOCH}_3$ )<sub>2</sub> 含有濃度を、 $\text{SnO}_2$  換算で1重量%とした。

【0032】図1に示したスプレー熱分解装置を用いて基体50上に酸化スズ (IV) 膜を成膜した。基体50を基体保持部40に保持し、ヒータ41によって基体50を所定の温度 ( $480^\circ\text{C}$ ) に加熱した。1回のエチルアルコール溶液噴霧量を $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{秒} \cdot \text{cm}^2$ として、基体50上に酸化スズ (IV) 膜を成膜した。基体上に成膜される酸化スズ (IV) 膜の成長速度を $3 \text{ nm/秒}$ とした。

【0033】厚さ $9 \text{ nm}$ の膜を基体上に成膜した時点で、反射型高速電子回折法にて膜の測定を行ったところ、膜は酸化スズ (IV) から成り、しかも、既に (200) 面に優先配向していた。このように、(200) 面配向を有する極めて薄い酸化スズ (IV) 膜は、従来の技術からは得られるものではなく、本発明の酸化スズ (IV) 膜の成膜方法によって初めて得られたものである。更に成膜を続け、膜厚約 $0.3 \mu\text{m}$ の酸化スズ (IV) 膜を得た後、かかる酸化スズ (IV) 膜の配向性の評価をX線回折法にて行った。その結果、得られた酸化スズ (IV) 膜は (200) 面に高配向していることが判った。各 (h k l) 面からのX線積分強度の総和 $\sum I_{hkl}$ に対する (h k l) 面からのX線積分強度 $I_{hkl}$ の百分率である配向度 $\alpha$ の値を以下に示す。

(200) 面  $\alpha = 93\%$

(110) 面  $\alpha = 0\%$

(101) 面  $\alpha = 0\%$

(211) 面  $\alpha = 0.5\%$

(310) 面  $\alpha = 5.8\%$

(301) 面  $\alpha = 0.7\%$

その他の面  $\alpha = \text{トレース}$

【0034】以上のように、本発明の酸化スズ (IV) 膜の成膜方法においては、基体表面にバッファ層を設ける必要がなく、しかも成膜中に成膜条件を変更することなく、成膜の初期段階から高配向性を有する酸化スズ (IV) 膜を成膜することができる。

【0035】 (実施例2) 基体50の加熱温度を $430^\circ\text{C}$ とした以外は実施例1と同様の方法で基体上に (200) 面配向を有する酸化スズ (IV) 膜を成膜した。

酸化スズ (IV) 膜の (200) 面の配向度  $\alpha$  を測定したところ、54%と大きな値を示した。尚、その他の面の配向度  $\alpha$  は以下のとおりであった。

(200) 面	$\alpha = 53.8\%$
(110) 面	$\alpha = 3.7\%$
(101) 面	$\alpha = 5.6\%$
(211) 面	$\alpha = 19.0\%$
(310) 面	$\alpha = 4.6\%$
(301) 面	$\alpha = 13.3\%$
その他の面	$\alpha = \text{トレース}$

【0036】(実施例3) 実施例3は、本発明の第2の酸化スズ (IV) 膜の成膜方法に関する。酸化スズ (IV) 膜を成膜するための有機スズ化合物原料として ( $C_4H_9$ )<sub>4</sub>Sn を含有するエチルアルコール溶液を用いた。アルコール溶液中の ( $C_4H_9$ )<sub>4</sub>Sn 含有濃度を、 $SnO_2$  換算で5重量%とした。

【0037】図1に示したスプレー熱分解装置を用いて基体50上に酸化スズ (IV) 膜を成膜した。基体50を基体保持部40に保持し、ヒータ41によって基体50を所定の温度 (480°C) に加熱した。1回のエチルアルコール溶液噴霧量を  $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{秒} \cdot \text{cm}^2$  として、基体50上に酸化スズ (IV) 膜を成膜した。基体上に成膜される酸化スズ (IV) 膜の成長速度を1nm/秒とした。

【0038】厚さ約0.1  $\mu\text{m}$  の成膜された膜において、酸化スズ (IV) 膜が形成されており、しかも (110) 面に優先配向していることがX線回折法によって確認された。尚、酸化スズ (IV) 膜の (110) 面の配向度  $\alpha$  を測定したところ、77%と大きな値を示した。尚、その他の面の配向度  $\alpha$  は以下のとおりであった。

(110) 面	$\alpha = 77.1\%$
(200) 面	$\alpha = 7.9\%$
(101) 面	$\alpha = 3.0\%$
(211) 面	$\alpha = 10.4\%$
(310) 面	$\alpha = 1.6\%$
(301) 面	$\alpha = 0\%$
その他の面	$\alpha = \text{トレース}$

【0039】(実施例4) 基体50の加熱温度を340°Cとし、アルコール溶液中の ( $C_4H_9$ )<sub>4</sub>Sn 含有濃度を  $SnO_2$  換算で10重量%とした以外は実施例3と同様の方法で基体上に (110) 面配向を有する酸化スズ (IV) 膜を成膜した。酸化スズ (IV) 膜の (110) 面の配向度  $\alpha$  を測定したところ、91%と大きな値を示した。尚、その他の面の配向度  $\alpha$  は以下のとおりであった。

(110) 面	$\alpha = 91.0\%$
(200) 面	$\alpha = 0.5\%$
(101) 面	$\alpha = 0\%$
(211) 面	$\alpha = 6.7\%$

(310) 面	$\alpha = 1.0\%$
(301) 面	$\alpha = 0.8\%$
その他の面	$\alpha = \text{トレース}$

【0040】先に説明した、文献「酸化スズスパッタ薄膜におけるガス感度特性と粒子配向性の相関性」においては、酸化スズ (IV) 膜の配向性の評価を、

$$F_{110} = (I_{110} / (I_{110} + I_{101} + I_{211}))$$

にて行い (但し、各 I は積分強度)、 $F_{110} = 0.75$  を得ている。この式を用いて、実施例3及び実施例4にて得られた (110) 面配向を有する酸化スズ (IV) 膜の配向性を評価すると、

実施例3:  $F_{110} = 0.85$

実施例4:  $F_{110} = 0.93$

となる。この結果からも、従来技術よりも優れた配向性を有する酸化スズ (IV) 膜を本発明によって成膜することができることが判る。

【0041】(実施例5) 実施例5は、本発明の第3の酸化スズ (IV) 膜の成膜方法に関する。酸化スズ (IV) 膜を成膜するための有機スズ化合物原料として ( $C_4H_9$ )<sub>4</sub>Sn を単独で用いた。

【0042】図1に示したスプレー熱分解装置を用いて基体50上に酸化スズ (IV) 膜を成膜した。基体50を基体保持部40に保持し、ヒータ41によって基体50を所定の温度 (480°C) に加熱した。1回の ( $C_4H_9$ )<sub>4</sub>Sn 液の噴霧量を  $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{秒} \cdot \text{cm}^2$  として、基体50上に酸化スズ (IV) 膜を成膜した。基体上に成膜される酸化スズ (IV) 膜の成長速度を5nm/秒とした。

【0043】厚さ約0.1  $\mu\text{m}$  の成膜された膜において、酸化スズ (IV) 膜が形成されており、しかも (110) 面に優先配向していることがX線回折法によって確認された。尚、酸化スズ (IV) 膜の (110) 面の配向度  $\alpha$  を測定したところ、75%と大きな値を示した。尚、その他の面の配向度  $\alpha$  は以下のとおりであった。

(110) 面	$\alpha = 74.8\%$
(200) 面	$\alpha = 12.6\%$
(101) 面	$\alpha = 2.3\%$
(211) 面	$\alpha = 6.6\%$
(310) 面	$\alpha = 2.1\%$
(301) 面	$\alpha = 1.6\%$
その他の面	$\alpha = \text{トレース}$

【0044】以上、本発明を好ましい実施例に基づき説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例にて説明した条件や数値は例示であり、適宜変更することができる。基体としては、ソーダライム・シリケートガラス、アルミノシリケートガラス、珪酸塩ガラス、リチウムアルミノシリケートガラス、石英ガラス等の各種ガラスに限定されず、酸化スズ (IV) 膜をその上に形成すべき各種無機材料膜や有機材料



膜等を用いることができる。アルコールとしては、エチルアルコール以外にも、イソプロピルアルコール、ブタノール等を用いることができる。有機スズ化合物の噴霧においては、圧縮空気だけでなく、加圧窒素ガス、加圧アルゴンガス等と加圧酸素ガスとの混合ガス等を用いることもできる。基体上に成膜された酸化スズ(IV)膜に対してアニール処理を施してもよい。

【0045】本発明の第1の態様に係る酸化スズ(IV)膜の成膜方法によって得られた(200)面配向を有する酸化スズ(IV)膜は、例えば液晶表示装置やエレクトロルミネッセンス表示装置、プラズマ表示装置、エレクトロクロミック表示装置等の各種表示装置における透明導電膜に適用することができる。また、太陽電池の反射防止膜を兼ねた透明導電膜にも適用することができる。これらの場合、必要に応じて、有機スズ化合物原料に適宜フッ素(F)やアンチモン(Sb)の化合物から成るドーパントを添加したり、有機スズ化合物原料の霧化と同時にドーパントを霧化することによって、成膜された酸化スズ(IV)膜をドーピングし、酸化スズ

(IV)膜の一層の低抵抗化を図ることができる。更には、ガラスから成る基体からのナトリウムやカリウム等のアルカリ成分の析出防止のために、例えばSiO<sub>2</sub>から成るアルカリバリア層を基体の表面に形成しておいてもよい。更には、必要に応じて、酸化スズ(IV)膜の表面に保護層や反射防止層等を設けてもよい。

【0046】本発明の第2若しくは第3の態様に係る酸化スズ(IV)膜の成膜方法によって得られた(110)面配向を有する酸化スズ(IV)膜は、例えば、可燃性ガス検出用の薄膜素子型半導体ガスセンサーに適用することができる。この場合、酸化スズ(IV)膜には、例えばSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加する。これによってSn<sup>4+</sup>の一部がSn<sup>3+</sup>に変化し、n形半導体が得られる。尚、酸化スズ(IV)膜を半導体ガスセンサーに適用する場合、必要に応じて、PdCl<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>等の各種増感剤を添加することができる。

【0047】更に、本発明の酸化スズ(IV)膜の成膜方法を用いて、薄膜抵抗器、赤外線反射膜(例えば、PETフィルム表面に酸化スズ(IV)膜を成膜した透明断熱フィルムへの適用)、冷凍ショーケース用の曇り止め用の窓の通電加熱体、電気部品の帯電防止用の導電膜、Cuをドーピングした酸化物フォトクロミック材料を作製することが可能である。

【0048】あるいは又、特開昭63-23128号公報に開示されたような光空間変調素子に本発明の酸化スズ(IV)膜の成膜方法を適用することができる。この

場合には、本発明の酸化スズ(IV)膜の成膜方法に基づき、サファイア、LiF等の単結晶、石英、ガラス等のガラス系材料から成る基板の上に高配向性を有する酸化スズ(IV)膜から成る導電性結晶軸配向膜を成膜した後、その上に、例えばSr<sub>2</sub>KNb<sub>6</sub>O<sub>15</sub>、タンタルニオブ酸カリウム等から成る強誘電体層を積層する。更にその上に、II-VI族系、カルゴゲン系、IV族系及びGeC、SiC系あるいは有機系光伝導体材料から成る光伝導体層を積層し、この光伝導体層の表面及び基板の裏面に透明電極を形成する。こうして、光空間変調素子を作製することができる。

【0049】本発明の酸化スズ(IV)膜の成膜方法を、更に、レンズの表面コーティングといった耐磨耗膜、あるいはショーウィンドウにおける装飾膜の形成に適用することもできる。

【0050】

【発明の効果】本発明の酸化スズ(IV)膜の成膜方法によれば、基体上に予めバッファ層等を形成する必要や単結晶基板を用いる必要がなく、製造工程を簡素化できる。また、酸化スズ(IV)膜の配向性は使用する原料によって専ら規定されるので、所望の配向性を有する酸化スズ(IV)膜を容易に且つ確実に広い成膜条件にて成膜することができる。

【0051】しかも、本発明の酸化スズ(IV)膜の成膜方法をスプレー熱分解法にて行うので、製造設備も大掛かりなものが必要でなく、酸化スズ(IV)膜の製造コストを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化スズ(IV)膜の成膜方法の実施に適したスプレー熱分解装置の概要を示す図である。

【符号の説明】

- 10 有機スズ化合物原料供給部
- 11 有機スズ化合物原料貯蔵部
- 12 ポンプ
- 13 流量計
- 14 配管
- 20 キャリアガス供給部
- 21 圧縮ガス生成・供給装置
- 22 流量計
- 23 配管
- 30 霧化部
- 40 基体保持部
- 41 ヒータ
- 50 基体

【図 1】

